

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-158693
(43)Date of publication of application : 19.06.1990

(51)Int.Cl.
C10M169/04
// (C10M169/04
C10M105:18
C10M107:34
C10M129:72
C10M129:74
C10M131:04
C10M147:02)
C10N 30:08
C10N 40:30

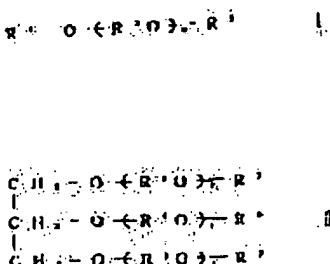
(21)Application number : 63-313053 (71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD
(22)Date of filing : 13.12.1988 (72)Inventor : KANEKO MASATO

(54) REFRIGERATION MACHINE OIL COMPOSITION FOR FLUOROALKANE REFRIGERANT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject new composition containing a polyglycol compound and a dibasic acid ester, etc., exhibiting excellent solubility in a fluoroalkane refrigerant at high temperature and having good lubricity.

CONSTITUTION: The objective composition contains (A) a polyglycol compound expressed preferably by formula I and/or formula II (R₁, R₃ and R₇ to R₉ are H, hydrocarbon group or acyl; R₂ and R₄ R₆ are 2-6C alkylene; p, r and s are ≥2) and (B) one or more substances selected from dibasic acid ester, fluorinated oil, polyhydric alcohol ester and fluorinated silicone. The amount of the component B is usually 0.01-50wt.% (especially 0.1-30wt.%) based on the sum of A and B.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

3/8

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-158693

⑬ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成2年(1990)6月19日
 C 10 M 169/04 // (C 10 M 169/04 6779-4H
 105:18
 107:34
 129:72
 129:74
 131:04
 147:02)
 C 10 N 30:08
 40:30

審査請求 未請求 求求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 フッ化アルカン系冷媒用冷凍機油組成物

⑯ 特願 昭63-313053
 ⑰ 出願 昭63(1988)12月13日

⑮ 発明者 金子 正人 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内

⑯ 出願人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

⑰ 代理人 弁理士 久保田 薫郎

日月 細目

1. 発明の名前

フッ化アルカン系冷媒用冷凍機油組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A) ガリグリコール化合物と、(B) (イ) ニ塩基酸エステル、(ロ) フッ素化油、(ハ) テトラアルコールエステル及び(ニ) フッ化シリコンの中から選ばれた少なくとも1種とを含有することを特徴とするフッ化アルカン系冷媒用冷凍機油組成物。

1. ポリグリコール化合物が、一般式



(式中の R' 及び R'' は、それぞれ水素原子、炭化水素基又はアシル基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なっていてもよく、R'、R'' 及び R''' は、それぞれ水素原子、炭化水素基又はアシル基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なっていてもよく、R'、R'' 及び R''' は、それぞれ 2 以上の数であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なっていてもよい) で表わされる化合物の中から選ばれた少なくとも 1 种である請求項 1 記載の組成物。

2. 表示式



(式中の R'、R'' 及び R''' は、それぞれ炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なっていてもよく、R'、R'' 及び R''' は、それぞれ水素原子、炭化水素基又はアシル基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なっていてもよく、R'、R'' 及び R''' は、それぞれ 2 以上の数であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なっていてもよい) で表わされる化合物の中から選ばれた少なくとも 1 种である請求項 1 記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

【実質上の利用分野】

本発明は新規なフッ化アルカン系冷媒用冷凍機油組成物に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、フッ化アルカン系冷媒、特にフロン-134a やフロン-134 に対する高溶解性に優れ、これらの冷媒を使用する冷凍機に好適

FP04-0241-
ODW0-NM
04.11.09
SEARCH REPORT

な冷凍機油組成物に関するものである。

【従来の技術】

冷凍機には冷媒として、アンモニア、莫酸ガス、フロンガス、亜硫酸ガス、メチルクロリドなどが用いられており、これらの中でフロンガスは、冷媒として優れた特性を有することから、圧縮型冷凍機をはじめ、各種冷凍機の冷媒として広く用いられている。

しかしながら、従来冷媒としてよく用いられているフロン-12などは、オゾン層を破壊するおそれがあることから、最近、世界的にその規制が厳しくなりつつあり、そのため新しい冷媒として、オゾン層を破壊するおそれの少ないフロン-134aや、フロン-134のようなフッ化アルカン系冷媒が注目されるようになってきた。そして、これらの冷媒に対して適合性のよい冷凍機油として、ポリグリコール化合物が提案されている（米国特許第4,755,316号明細書など）。

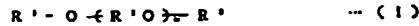
一方、冷凍機の運転条件は、近年インバーター化、コンプレッサーの回転数の増加など、ますま

的に適合しうることを見い出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、（A）ポリグリコール化合物と、（B）（イ）二氫基酸エステル、（ロ）フッ素化油、（ハ）多価アルコールエステル及び（ニ）フッ化シリコーンの中から選ばれた少なくとも1種とを含有することを特徴とするフッ化アルカン系冷媒用冷凍機油組成物を提供するものである。

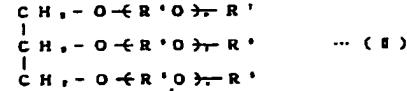
以下、本発明を詳細に説明する。

本発明組成物において、（A）成分として用いられるポリグリコール化合物は特に制限はないが、一般式



（式中のR'及びR''は、それぞれ水素原子、炭化水素基又はアシル基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なるあっててもよく、R'''は炭素数2~6のアルキレン基、nは2以上の数である）

で表わされる化合物、及び一般式



（式中のR'、R''及びR'''は、それぞれ炭素数2~6のアルキレン基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なるあっててもよく、R'、R''及びR'''は、それぞれ水素原子、炭化水素基又はアシル基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なるあっててもよい）で表わされる化合物の中から選ばれた少なくとも1種が用いることが好ましい。

前記一般式（I）におけるR'及びR''、一般式（II）におけるR'、R''及びR'''は、それぞれ水素原子、炭化水素基又はアシル基であり、炭化水素基としては炭素数1~30、好ましくは1~12のアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基が挙げられる。このような炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、ヨーロピル基、

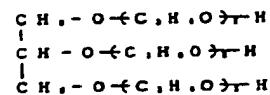
冀丽平2-158693 (3)

イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、各種ウンデシル基、各種ドデシル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基、フェニチル基などを導くことができる。

また、アシル基としては、炭素数1～30、好ましくは1～12の脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸、芳香族カルボン酸から由来するのが挙げられる。このようなアシル基としては、例えばキ酸、酢酸、プロピオン酸、琥珀酸、吉草酸、カプロン酸、カブリル酸、カブリン酸、ラウリン酸、シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸などのカルボン酸から由来するものが挙げられる。

また、前記一般式(1)における R^1 、一般式(2)における R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ炭素数2-6のアルキレン基、好ましくはエチレン基、プロピレン基、ブチレン基などを挙げることができる。第一般式(1)及び(2)で表わされ

としては



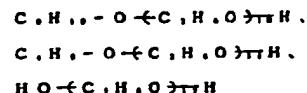
を挙げることができる。

前記一般式（Ⅰ）及び（Ⅱ）で表わされるポリグリコール化合物は、従来公知の方法によって製造することができる。例えば前記一般式（Ⅰ）で表わされるポリグリコール化合物の製造方法については、エチレンオキシドやプロピレンオキシドなどの炭素数2～6のアルキレンオキシドを、本や水酸化アルカリを開始剤として重合させることにより、両末端に本数基を有するポリグリコールを得ることができるし、またこのようにして得られたポリグリコールの水酸基の一方又は両方を公知の方法によりエーテル化やエステル化することによって、末端にエーテル結合やエステル結合を有するポリグリコール固形体を得ることができる。

さらに所産炭灰のアルコール抽出液は、
ノーベル又はそのアルカリ金属塩を開始剤として、

るポリグリコール化合物においては、1分子中に含まれる繰り返し単位のオキシアルキレン基は同一であってもよいし、異なるものであってもよい。

前記一般式(1)におけるR'及びR''は、同一であってもよいし、たがいに異なっていてもよいが、肝ましくはそれらのいずれかが炭化水素基、さらに肝ましくはアルキル基である。該一般式(1)で表わされるポリグリコール化合物の具体例としては、



などを挙げることができます。

前記一般式 (B) における R' 、 R'' 及び R''' は同一であってもよいし、たがいに異なっていてもよい。また、 R' 、 R'' 及び R''' は同一であってもよいし、たがいに異なっていてもよいが、これらのすべてが水素原子であることが肝要しい。さらに ρ 、 r 及び s は同一であってもよいし、たがいに異なっていてもよい。このようなものの具体的

炭素数2～6のアルキレンオキシドを直合させることにより、一方の末端にエーテル結合を有し、他方の末端に水酸基を有するポリグリコール誘導体を得ることができるし、また、このものの水酸基をエーテル化又はエステル化することにより、両末端にエーテル結合又はエーテル結合とエステル結合とを有するポリグリコール誘導体を得ることができます。

前記一般式(Ⅱ)で表わされるポリグリコール化合物の製造方法については、グリセリン又はそのアルカリ金属塩を開始剤として、炭素数2~6のアルキレンオキシドを反応させることにより、末端に水酸基3個を有するグリセリンのポリグリコールエーテルを得ることができるし、このものの水酸基を公知の方法によりエーテル化又はエステル化することにより、末端にエーテル結合又はエ斯特ル結合を有するグリセリンのポリグリコールエーテルを得ることができる。

本発明組成物においては、前記(A)成分は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用い

特開平2-158693 (4)

てもよい。

本発明組成物においては、(B) 成分として、(イ) ニオブ基敵エステル、(ロ) フッ素化油、(ハ) 多価アルコールエステル及び(ニ) フッ化シリコーンの中から選ばれた少なくとも1種が用いられる。

前記(イ) 成分のニオブ基敵エステルとしては、例えば一般式



(式中の R¹¹ 及び R¹² は、それぞれ炭素数 1~20 のアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基であり、それらは同一であってよいし、たがいに異なっていてもよく、A はアルキレン基、シクロアルキレン基又はフェニレン基である)。で表わされる化合物が用いられる。このようなニオブ基敵エステルの代表例としては、アジピン酸ジ 2-エチルヘキシル、セバシン酸ジ 2-エチルヘキシル、シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸ジ 2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソデシルなどが挙げられる。

ルエステルの代表例としては、トリメチロールブロバンカプロン酸エステル、ベンタエリスリトールプロピオン酸エステル、ベンタエリスリトールカプロン酸エステル、トリメチロールブロバンアジピン酸エステルなどが挙げられる。

さらに、(ニ) 成分のフッ化シリコーンとしては、例えば一般式



(式中の R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵ 及び R¹⁶ は、少なくとも 1 つが炭素数 1~30 のフッ素化水素基であり、残りが炭素数 1~30 の炭化水素基、アシル基、アルキシ基又はフッ素化水素基であって、それらは同一であってよいし、たがいに異なっていてもよく、 \pm は 0 又は 1 以上の整数である)

で表わされる化合物を挙げることができる。

前記一般式(II) で表わされるフッ化シリコーン中の炭化水素基は、アルキル基、シクロアルキ

ル基又はアリール基であり、また、フッ素化油としては、例えば一般式



(式中の X' 及び X'' は、それぞれハロゲン原子であり、それらは同一であってよいし、たがいに異なっていてもよく、 \pm は平均分子量が 250~1500 になるような数である)

で表わされるモノクロロトリフルオロエチレン重合体が肝心しく挙げられる。このモノクロロトリフルオロエチレン重合体としては、例えばダイフルオイル 10、ダイフルオイル 20 (いずれもダイヤン工業(株)製、商品名) などが市販されている。

該(ハ) 成分の多価アルコールエステルとしては、例えばネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトール、ソルビトールなどの多価アルコールの一価脂肪酸や二価脂肪酸のエステルが肝心しく用いられる。このような多価アルコ

ル基又はアリール基であり、また、フッ素化油としては、これらの炭化水素基の少なくとも 1 つの炭素原子がフッ素原子と置換したものである。さらに、アルキシ基及びアシル基は、それぞれ炭素原子及びカルボニル基を除いた残基がアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基から成るものである。このようなフッ化シリコーンの代表的なものとして、LS-8210 (信越化学工業(株)製、商品名) が市販されている。

本発明組成物においては、前記の(イ) 成分、(ロ) 成分、(ハ) 成分及び(ニ) 成分の中から選ばれた少なくとも 1 种を(B) 成分として、(A) 成分に配合される。該(B) 成分の配合量は、(A) 成分と(B) 成分との合計量に対し、通常 0.01~50 重量%、特に 0.1~30 重量% の範囲で選ばれる。この量が 0.01 重量% 実験ではフッ化アルカン系冷媒に対する高屈曲性の向上効果が十分に發揮されないし、50 重量% を超えると安定性または混合安定性を低下するものがある。

特開平2-158693 (5)

本発明のアーチカルカン系冷凍機油組成物には、所望に応じ、本発明の目的を損なわない範囲で、従来冷凍機油に慣用されている各種 添加剤、例えば摩耗防止剤、酸化防止剤、金属不活性化剤、塩素捕捉剤、消泡剤、起動点降下剤、粘度指数向上剤などを添加することができる。

【実施例】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1～6、比較例1、2

第1表に示す配合組成の冷凍機油を調製し、内容積約1.0mlのガラス製耐圧容器に、前記冷凍機油と冷媒のフロン-134aとを、質量比1:9の割合で封入したのち、均一に相溶している状態から徐々に昇温し、油と冷媒とが分離する温度（高溫臨界溶解度）を測定した。その結果を第1表に示す。

第 1 表

試験 組成	冷凍機油成分組成(重量%)					高溫臨界溶解度(℃)	
	(A) 成分		(B) 成分配合量				
	品種	配合量	(イ)	(ロ)	(ハ)	(ニ)	
実施例1	A-1	87	13	-	-	-	62.0
実施例2	A-1	76	-	24	-	-	64.0
実施例3	A-1	69	-	-	11	-	57.5
実施例4	A-1	90	-	-	-	10	59.0
実施例5	A-1	99.9	-	0.1	-	-	53.5
比較例1	A-1	100	-	-	-	-	51.5
実施例6	A-2	80	-	20	-	-	67.5
比較例2	A-2	100	-	-	-	-	57.0

注 各成分の種類

A-1：ユニループMB11

〔日本油脂(株)製、ポリプロピレングリコールモノブチルエーテル〕

A-2：サンニックスGP1000

〔三井化成工業(株)製、グリセリンのプロピレンオキシド付加物〕

(イ)：ジオクチルアグベートDOA

〔三菱モンサント化成(株)製、二酸基環エステル〕

(ロ)：ダイフロイル10

〔ダイキン工業(株)製、アーチカルカン油〕

(ハ)：ユニスターH306

〔日本油脂(株)製、多価アルコールエステル〕

(ニ)：LS-8210

〔信越化学工業(株)製、アーチカルカンシリコン〕

特開平2-158693 (6)

【発明の効果】

本発明のフッ化アルカン系冷媒用冷媒機油組成物は、オゾン層を破壊するおそれの少ない冷媒として注目されているフロン-134aやフロン-134をはじめフロン-116、フロン-123、フロン-141b、フロン-142b、フロン-152aのようなフッ化アルカン系冷媒に対する高屈曲性に優れ、かつ良好な潤滑性を有することから、前記冷媒を使用する冷凍機に好適に用いられる。

特許出願人 出光興産株式会社
代理人 弁理士 久保田 順一 